

X-RAY ANALYSIS DEVICE

Patent number: WO9522758
Publication date: 1995-08-24
Inventor: GOEBEL HERBERT (DE)
Applicant: GOEBEL HERBERT (DE); SIEMENS AG (DE)
Classification:
 - international: G01N23/223; G01N23/207; G21K1/06
 - european: G01N23/207; G21K1/06B
Application number: WO1995DE00282 19950303
Priority number(s): DE19944407278 19940304

Also published as:

DE4407278 (A)

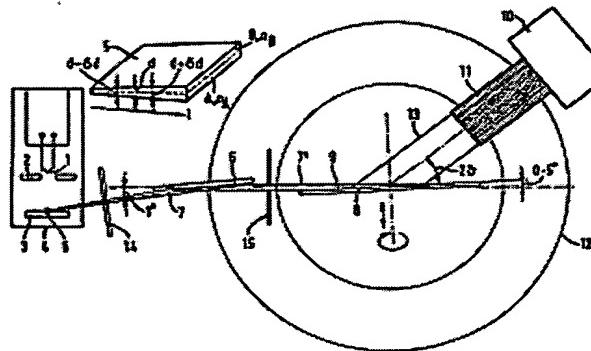
Cited documents:

- G B2266040
- E P0021253
- E P0456897
- DE 8534299U
- US 4567605

Abstract not available for WO9522758

Abstract of corresponding document: **DE4407278**

Conventional X-ray analysis devices usually operate on the Guinier, Seemann-Bohlén or Bragg-Brentano focussing principle. Here, the sample to be examined must meet certain geometrical requirements, and this is often impossible in practice. The object of the application is an analysis device fitted with a conventional X-ray tube (4) in which the sample is illuminated by a parallel monochromatic beam (7') and the deflected X-radiation (13) is detected as a parallel beam. The monochromator used is a parabolically curved multi-layer mirror ("graded-Bragg" structure (5)), the period of which changes over the length (1) of the reflector (5) in such a way that radiation of a given wavelength is always Bragg-reflected in the same direction regardless of the angle of incidence. Parallel-beam X-ray diffractometer, parallel-beam X-ray reflectometer.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 44 07 278 A 1

(51) Int. Cl. 8:
G 01 N 23/20
G 21 K 1/00

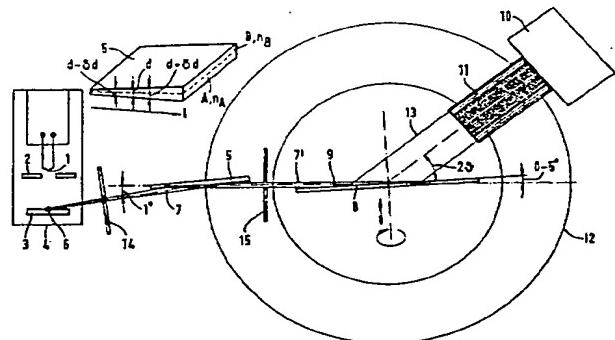
(71) Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:
Göbel, Herbert, Dr., 81735 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Röntgen-Analysegerät

(57) Konventionelle Röntgen-Analysegeräte arbeiten üblicherweise nach dem Prinzip der Guinier-, Seemann-Bohlin- oder Bragg-Brentano-Fokussierung. Hierbei muß die zu untersuchende Probe gewissen geometrischen Bedingungen genügen, was sich in der Praxis häufig nicht realisieren läßt. Gegenstand der Anmeldung ist ein mit einer konventionellen Röntgenröhre (4) ausgestattetes Analyse-Gerät, in dem die Probe mit einem parallelen, monochromatischen Strahlenbündel (7') beleuchtet und die gebeugte Röntgenstrahlung (13) als paralleles Bündel nachgewiesen wird. Als Monochromator dient ein parabolisch gekrümmter Vielschichtspiegel ("Graded-Bragg"-Struktur 5), dessen Periode sich über die Länge (1) des Reflektors (5) derart ändert, daß Strahlung einer bestimmten Wellenlänge unabhängig vom Einfallswinkel stets in dieselbe Richtung Bragg-reflektiert wird. Parallelstrahl-Röntgendiffraktometer, Parallelstrahl-Röntgenreklymeter.



DE 44 07 278 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 95 508 036/337

DE 44 07 278 A 1

Beschreibung

Röntgenspektrometer dienen der zerstörungsfreien Analyse von festen, pulverförmigen und flüssigen Proben. Innerhalb dieser Gerätekategorie haben Pulver-Röntgendiffraktometer besondere Bedeutung erlangt, da sie relativ einfach aufgebaut und vielseitig einsetzbar sind. So lassen sich aus den mit solchen Diffraktometern aufgezeichneten Beugungsdiagrammen unbekannte Substanzen identifizieren, deren Gitterstruktur bestimmen sowie Aussagen über den Kristallisationszustand machen (s. beispielsweise /1/).

In Pulverdiffraktometern sind vorwiegend fokussierende Strahlanordnungen verwirklicht, die eine hohe Ausnutzung des die Probe beleuchtenden Röntgenstrahlbündels gewährleisten (s. beispielsweise /2/, S. 43—54). Um ein günstiges Verhältnis von Beugungsmaxima und Untergrund zu erzielen, werden vielfach primärseitige oder sekundärseitige Monochromatoren eingesetzt. Die zumeist aus gebogenen Graphit-Mosaikkristallen bestehenden Sekundärmonochromatoren haben hierbei den Vorteil, daß sie nur die gebeugte Röntgenstrahlung aber nicht die in der Probe angeregte Fluoreszenzstrahlung in Richtung des Detektors umlenken.

In den nach dem Prinzip der Guinier-, Seemann-Bohlin- oder Bragg-Brentano-Fokussierung arbeitenden Röntgen-Spektrometern muß die Probenoberfläche bestimmten geometrischen Bedingungen genügen. Diese Bedingungen lassen sich in der Praxis allerdings häufig nicht oder nur näherungsweise realisieren, so daß geometrieabhängige Meßfehler auftreten. Bei den sogenannten Parallelstrahl-Analyseverfahren hat die Probengeometrie hingegen keinen Einfluß auf die Winkelgenauigkeit und Winkelauflösung der Messung, da man ein paralleles Strahlenbündel zur Beugung bringt und die gebeugte Strahlung mit Hilfe hochauflösender Kollimatoren als paralleles Bündel detektiert (s. beispielsweise /2/, S. 54—59).

Parallelstrahl-Analyseverfahren werden z. Z. fast ausschließlich an den mit Elektronenbeschleunigern ausgestatteten Großforschungseinrichtungen durchgeführt. Elektronen-Speicherringe und Synchrotrons sind ideale Strahlungsquellen für Röntgen-Strukturuntersuchung. Sie liefern einen intensiven hochkollimierten Röntgenstrahl, den man über evakuierte Strahlführungsrohre an die jeweilige Experimentiereinheit heranführt und dort in ein der Strahlcharakteristik angepaßtes Spektrometer einkoppelt (s. /2/, S. 54—57).

Die von konventionellen Röntgenquellen (abgeschmolzene Röntgenröhren, Drehanoden-Röntgenröhren) erzeugte divergente Strahlung ließe sich durch Totalreflexion an entsprechend gekrümmten Spiegeln bündeln. Die Totalreflexion ist jedoch nicht wellenlängenselektiv und findet in dem für die meisten Anwendungen erforderlichen Wellenlängenbereich bei extrem kleinen Winkeln statt. Die Beugung an Kristallmonochromatoren scheidet ebenfalls aus, da man hierdurch keine Verkleinerung der Strahldivergenz erreicht und die Reflektivität unbefriedigend ist.

Aus /3/ ist ein sogenanntes GIXD (Grazing-Incidence-X-ray-Diffraction)-Spektrometer bekannt, bei dem man die in einer konventionellen Röntgenröhre erzeugte Strahlung mit Hilfe eines gekrümmten Vielschichtspiegels bündelt und ohne größeren Intensitätsverlust in Richtung der zu untersuchenden Probe umlenkt. Da die Röntgenstrahlung streifend auf die ebene Probe einfällt ($\Theta < 0,5^\circ$) kann sie nur in oberflächennahe Schichten eindringen und dort Fluoreszenzstrahlung anregen. Das

Spektrometer eignet sich daher insbesondere zur Bestimmung der Zusammensetzung von Oberflächen und dünnen Schichten.

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines leistungsfähigen Laborgeräts für die Röntgenanalyse, mit dem sich durch die effiziente Nutzung konventioneller Quellen Parallelstrahl-Meßverfahren durchführen lassen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Röntgenanalysegerät nach Patentanspruch 1 gelöst.

Der mit der Erfindung erzielbare Vorteil besteht insbesondere darin, daß man im Bereich der Probe deutlich größere Strahlungsintensitäten erreicht und sich dadurch die Empfindlichkeit der jeweiligen Messung erhöht. Außerdem hat die Probengeometrie keinen Einfluß auf die Winkelgenauigkeit und Winkelauflösung.

Die abhängigen Ansprüche betreffen vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen der im folgenden anhand der Zeichnungen erläuterten Erfindung. Hierbei zeigt

Fig. 1 ein Dünnschicht-Diffraktometer,

Fig. 2 den schematischen Aufbau des der Monochromatisierung und Parallelisierung dienenden Vielschichtspiegels

Fig. 3 die Lage des Vielschichtspiegels relativ zur Röntgenquelle und die Ortsabhängigkeit seiner Periode

Fig. 4 bis 6 Beugungsspektren, die mit dem erfindungsgemäßen Diffraktometer (Fig. 4 und 5), bzw. einem Bragg-Brentano-Diffraktometer moderner Bauart aufgezeichnet wurden

Fig. 7 bis 10 weitere Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Röntgen-Analysegeräte

Fig. 11 ein mit einem Reflektometer gemäß Fig. 10 aufgezeichnetes Intensitätsprofil.

Das in Fig. 1 schematisch dargestellte Dünnschicht-Diffraktometer umfaßt eine aus einer Glühkathode 1, einer Fokussierelektrode 2 und einer Anode 3 bestehende Röntgenröhre 4, einen parabolisch gekrümmten Bragg-Reflektor 5 zur Parallelisierung und Umlenkung der von dem strichförmigen Elektronenfokus 6 auf der Anode 3 divergent austretenden Röntgenstrahlung 7 in Richtung der auf einem Glassubstrat 8 angeordneten Dünnschichtprobe 9, einen Detektor 10 (Proportionalzähler, Szintillationszähler) sowie einen dem Detektor 10 vorgelagerten Kollimator 11. Da die Lämmel des Kollimators 11 parallel zueinander orientiert und auf die im Zentrum des Meßkreises 12 dreh- und höhenverstellbar gelagerte Probe 9 ausgerichtet sind, gelangt nur die unter einem definierten Winkel 2 9 gestreute Röntgenstrahlung 13 als nahezu paralleles Bündel zum Detektor 10.

Die Divergenz der vom Detektor 10 erfaßten Strahlung 13 hängt hierbei vom verwendeten Kollimator ab und beträgt typischerweise 0,1 bis 0,4°. Weiterhin enthält das Diffraktometer justierbare Blenden 14, 15, die den Querschnitt des primären Röntgenstrahls 7 und des die Probe 9 beleuchtenden Parallelstrahls 7' in horizontaler Richtung begrenzen.

Als Bragg-Reflektor zur Erzeugung des parallelen monochromatischen Strahlenbündels 7' ist in dem erfindungsgemäßen Diffraktometer ein Vielschichtspiegel 5 vorgesehen. Dieser in Fig. 2 im Schnitt dargestellte Vielschichtspiegel 5 besteht aus einer sich periodisch wiederholenden Folge von Schichten aus Materialien A und B mit Brechungswinkel $n_A \neq n_B$, wobei die Anzahl N der Schichten innerhalb einer Periode der Bedingungen $N \geq 2$ genügt. Die einzelnen Schichten erzeugt man vorzugsweise durch Aufputtern, Aufdampfen oder Aufwachsen der entsprechenden Materialien A bzw. B z. B. auf einem sehr glatten Siliziumsubstrat, wobei die

Schichten amorph oder kristallin sein können. Für einen aus einer periodischen Folge von zwei Schichten bestehenden Spiegel 5 kommt beispielsweise die Kombination der Materialien A/B:Mo/B₄C, Re/Si, Re/C, W/Si, W/C, Ta/Si, W/Be, Mo/Be, Mo/Si, Mo/C, Ni/C, Au/C, AuPd/C, ReW/B, ReW/C, Al/Be oder V/C in Betracht. Wählt man das Verhältnis der Schichtdicken d_A und d_B zu $d_A:d_B = 1:1$, so löschen sich Reflexe zweiter Ordnung aus.

Um den divergent auf den parabolisch gekrümmten Vielschichtspiegel 5 einfallenden Primärstrahl 7 in ein monochromatisches paralleles Strahlenbündel 7' zu reflektieren, darf die durch die Periode $d = d_A + d_B$ gegebene "Gitterkonstante" des Systems nicht konstant sein. Die Periode d muß sich vielmehr über die Länge des Reflektors 5 derart ändern, daß Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge unabhängig vom Aufstreffort bzw. Einfallsinkel stets die Bragg-Gleichung erfüllt. In Fig. 2 ist die Zunahme der Periode d mit der Länge l stark überzeichnet dargestellt. In der Praxis beträgt die Periode d für einen W/Si-Reflektor und Cu-K α -Strahlung am Punkt a ($l = 0$ mm) beispielsweise $d_a = 4$ nm. Sie wächst dann linear mit der Länge l an, um am Punkt b ($l = 50$ mm) schließlich den Wert $d_b = 5$ nm anzunehmen (s. auch Fig. 3). Die röntgenoptischen Eigenschaften solcher als "Graded-Bragg"-Struktur bezeichneten Vielschichtsysteme werden in /4/ näher beschrieben.

Der rechte Teil der Fig. 3 zeigt die geometrischen Verhältnisse im strahlformenden Bereich des Diffraktometers. Ein W/Si-Vielschichtspiegel 5 ist in diesem Ausführungsbeispiel auf einem aus Edelstahl, Glas oder Zerodur bestehenden Trägerkörper 16 angeordnet. Da die Oberseite des Trägerkörpers 16 eine Teilfläche der mit 17 bezeichneten Parabelfläche bildet, nimmt auch der mit dem Trägerkörper 16 verklebte Vielschichtspiegel 5 eine parabolische Form an. Der in ca. 15 cm Entfernung vom Röhrenbrennfleck 6 angeordnete und etwa 60 mm lange Vielschichtspiegel 5 kann dann beispielsweise Cu-K α -Strahlung mit einer Strahldivergenz von etwa 0,5° erfassen und sie mit annähernd 80% der Primärstrahlintensität in ein ca. 1 mm breites paralleles und monochromatisches Strahlenbündel reflektieren. Für Cu-K α -Strahlung muß die Periode $d = dw + ds_i$ ($dw = ds_i$, 50 Perioden) zwischen den Punkten a und b des Reflektors 5 hierbei die im linken Teil der Fig. 3 gezeigte Abhängigkeit von der Länge l aufweisen. Dargestellt sind sowohl die berechnete Periode $d = dw + ds_i$ (offene Kreise) als auch die gemessenen Werte.

Die in den Fig. 4 und 5 dargestellten Beugungsdigramme wurden mit dem erfindungsgemäßen Diffraktometer unter Verwendung eines W/Si-Vielschichtspiegels 5 aufgenommen. Als Probe diente eine etwa 1 μm dicke In-Cu-Ga-Dünnsschicht 9, an der man Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) zur Beugung brachte. Aufgetragen ist jeweils die im Proportionalzähler 10 gemessene Intensität (Zählrate pro Sekunde) in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 29. Während der Messung bewegte sich der Detektor 10 jeweils schrittweise (0,05°/Schritt) mit einer Geschwindigkeit von 3°/Minute entlang des Meßkreises 12 um die Probe 9. Bei Verwendung eines vergleichsweise groben Kollimators 11 (0,4°) besitzt der stärkste Reflex eine Intensität von mehr als 30 000 Counts/Sekunde. Seine Intensität verringert sich deutlich, wenn man die Divergenz der gebogenen Strahlung 13 mit Hilfe eines feineren Kollimators auf 0,15° begrenzt (s. Fig. 5). Der Verlust an Intensität wird aber durch den Gewinn an Auflösung mehr als

kompensiert.

Die Fig. 6 zeigt das in einem Bragg-Brentano-Diffraktometer moderner Bauart aufgezeichnete Beugungsspektrum derselben Probe. Man erkennt deutlich die wesentlich geringere Intensität der einzelnen Reflexe und den höheren Untergrund.

Aufgrund der in einem erfindungsgemäßen Analysegerät verwirklichten Parallelstrahl-Röntgenoptik hat die Probengeometrie keinen Einfluß auf die Winkelgenauigkeit und Winkelauflösung der jeweiligen Messung. In dem in Fig. 7 dargestellten Diffraktometer lassen sich daher beispielsweise auch massive Werkstücke 18 beliebiger Form (Formteile), Bruchflächen, Korrosionsflächen und Ausgrabungsgegenstände untersuchen, die nicht verändert werden dürfen.

Bei dem in Fig. 8 unten dargestellten Parallelstrahl-5-Kristall-Diffraktometer ist dem als Kondensor dienenden Vielschichtspiegel 5 ein beispielsweise aus /5/ oder /6/ bekannter "Channel-Cut"-Monochromator 19 nachgeschaltet, der das parallele Primärstrahlbündel 7' in Richtung der im Zentrum eines hochauflösenden Omega-Goniometers angeordneten Probe 20 umlenkt. Da ein paralleles Strahlenbündel in den Monochromator 19 eintritt wird nahezu die gesamte Primärstrahlintensität transmittiert. Bei dem in konventionellen Spektrometern verwirklichten divergenten Strahlengang (s. Fig. 8 oben) geht hingegen mehr als 90% der Primärstrahlintensität bei der Reflexion am dritten Monochromatorkristall 21 verloren.

Zwei-Kristall-Diffraktometer eignen sich für hochgenaue Untersuchungen der Realstruktur von Einkristallen im Vergleich zu einem idealen Referenzkristall. Um auch in solchen Geräten eine Parallelstrahl-Röntgenoptik zu verwirklichen, ist ein wiederum als Kondensor wirkender Vielschichtspiegel 5 im Strahlengang zwischen der Röntgenröhre 4 und dem hochreinen Referenzkristall 22 angeordnet (s. Fig. 9). Die am Referenzkristall 22 Bragg-reflektierte Strahlung 23 fällt dann als paralleles Bündel auf die Probe 24, wird dort nochmals gebeugt und schließlich als paralleles Bündel 25 im Detektor 10 nachgewiesen.

Mit dem in Fig. 10 dargestellten Parallelstrahl-Reflektometer lassen sich insbesondere dünne Schichten 26 und glatte Oberflächen untersuchen, wobei man die Größe des vom parallelen Primärstrahlbündel 27 ausgelösten Bereichs mit Hilfe der in Pfeilrichtung verschiebbaren Schneidenblende 28 variieren kann. Der dem Szintillationszähler 29 vorgelagerte ebene Monochromator 30 dient der Unterdrückung unerwünschter Streustrahlung. Er ist unmittelbar hinter einer Blende 31 angeordnet, deren Abstand zur Probe 26 etwa 50 cm beträgt.

Die Fig. 11 zeigt ein mit diesem Reflektometer aufgenommene Meßkurve. Aufgetragen ist die im Detektor 29 registrierte Intensität (logarithmischer Maßstab) der an einer etwa 0,5 μm dicken Goldschicht 26 reflektierten Röntgenstrahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) in Abhängigkeit vom Winkel 29. Da der verwendete Detektor 23 nur etwa 10^5 Ereignisse/Sekunde verarbeiten konnte, wurde im Winkelbereich der Totalreflexion ein Absorber in den sekundärseitigen Strahlengang eingebracht und bei $29 \approx 1,3^\circ$ wieder entfernt (linker Pfeil in Fig. 11). Die Intensität der reflektierten Strahlung nimmt sehr schnell weiter ab und läßt sich durch Öffnung der Schneidenblende 28 nochmals deutlich erhöhen (rechter Pfeil in Fig. 11). In bekannten Geräten hätte diese Maßnahme aufgrund der Divergenz des die Probe beleuchtenden Strahlenbündels keinen Erfolg und man würde den in

Fig. 11 gestrichelt dargestellten Intensitätsverlauf nach dem Öffnen der Schneidenblende 28 beobachten.

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf die beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt. So lässt sich eine Parallelstrahl-Röntgenoptik auch in anderen Spektrometertypen, insbesondere in dem aus /3/ bekannten GIXD-Spektrometer, in Microbeam-Diffraktometern oder in Kapillar-Röntgendiffraktometern verwirklichen. Als Röntgenquelle lassen sich auch andere Röntgenröhren, insbesondere Drehanoden-Röntgenröhren einsetzen.

/1/ Siemens Forschungs- u. Entwicklungsberichte; Bd. 14 (1985) Nr. 4, S. 167–176

/2/ International Tables for Crystallography, Vol. C Mathematical, Physical and Chemical Tables Edited by A.J.C. Wilson; Kluwer Academic Publishers (1992), S. 42–77

/3/ EP-A-456 897

/4/ SPIE Vol. 563, Application of Thin-Film Multilayered Structures to Figured X-Ray Optics (1985), S. 114–134

/5/ J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 7 (1974), S. 823–829

/6/ US-A-4, 567, 605

Patentansprüche

25

1. Röntgen-Analysegerät mit
 - einer Röntgenstrahlung (7) emittierenden Quelle (6),
 - einer zu analysierenden Probe (9),
 - einem auf Röntgenstrahlung ansprechenden Detektor (10),
 - strahlformenden und/oder strahlbegrenzenden Mitteln (14, 15) und
 - einem gekrümmten Reflektor (5), der im Strahlgang zwischen der Quelle (6) und der Probe (9) angeordnet ist und aus einer sich periodisch sich wiederholten Folge von Schichten aus Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex besteht,
 dadurch gekennzeichnet,
 - daß die Summe $d = d_A + d_B$ der Dicken d_A und d_B aufeinanderfolgender, aus den Materialien A bzw. B bestehenden Schichten sich zumindest entlang einer ersten Richtung stetig ändert und
 - daß der Reflektor (5) derart gekrümmmt ist, daß er eine Teilfläche eines Rotationsparaboloids (17) bildet, in dessen Brennpunkt die Quelle (6) oder ein Bild der Quelle (6) liegt.
2. Röntgen-Analysegerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Summe $d = d_A + d_B$ der Schichtdicken d_A und d_B derart ändert, daß Röntgenstrahlung (7) einer bestimmten Wellenlänge unabhängig von der Auf treffstelle entlang der ersten Richtung stets Bragg-Reflektiert wird.
3. Röntgen-Analysegerät nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Summe $d = d_A + d_B$ linear von einer in der ersten Richtung gemessenen Ortskoordinate (l) abhängt.
4. Röntgen-Analysegerät nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Detektor (10) ein Kollimator (11) vorgelagert ist, wobei die Lamellen des Kollimators (11) parallel zueinander orientiert und auf die Probe (9) ausgerichtet sind.
5. Röntgen-Analysegerät nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen im Strahlengang zwischen dem gekrümmten Reflektor (5)

und der Probe (20) angeordneten ersten Monochromator (19).

6. Röntgen-Analysegerät nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen Vierkristall-Monochromator (19).

7. Röntgen-Analysegerät nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen im Strahlengang zwischen dem gekrümmten Reflektor (5) und der Probe (24) angeordneten zweiten Bragg-Reflektor (22).

8. Röntgen-Analysegerät nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen im Strahlengang zwischen der Probe (26) und dem Detektor (29) angeordneten zweiten Monochromator (30).

9. Röntgen-Analysegerät nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen ebenen zweiten Monochromator (30).

10. Röntgen-Analysegerät nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reflektor (5) auf einem eine parabolische Oberfläche aufweisenden Grundkörper (16) angeordnet ist.

Hierzu 11 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

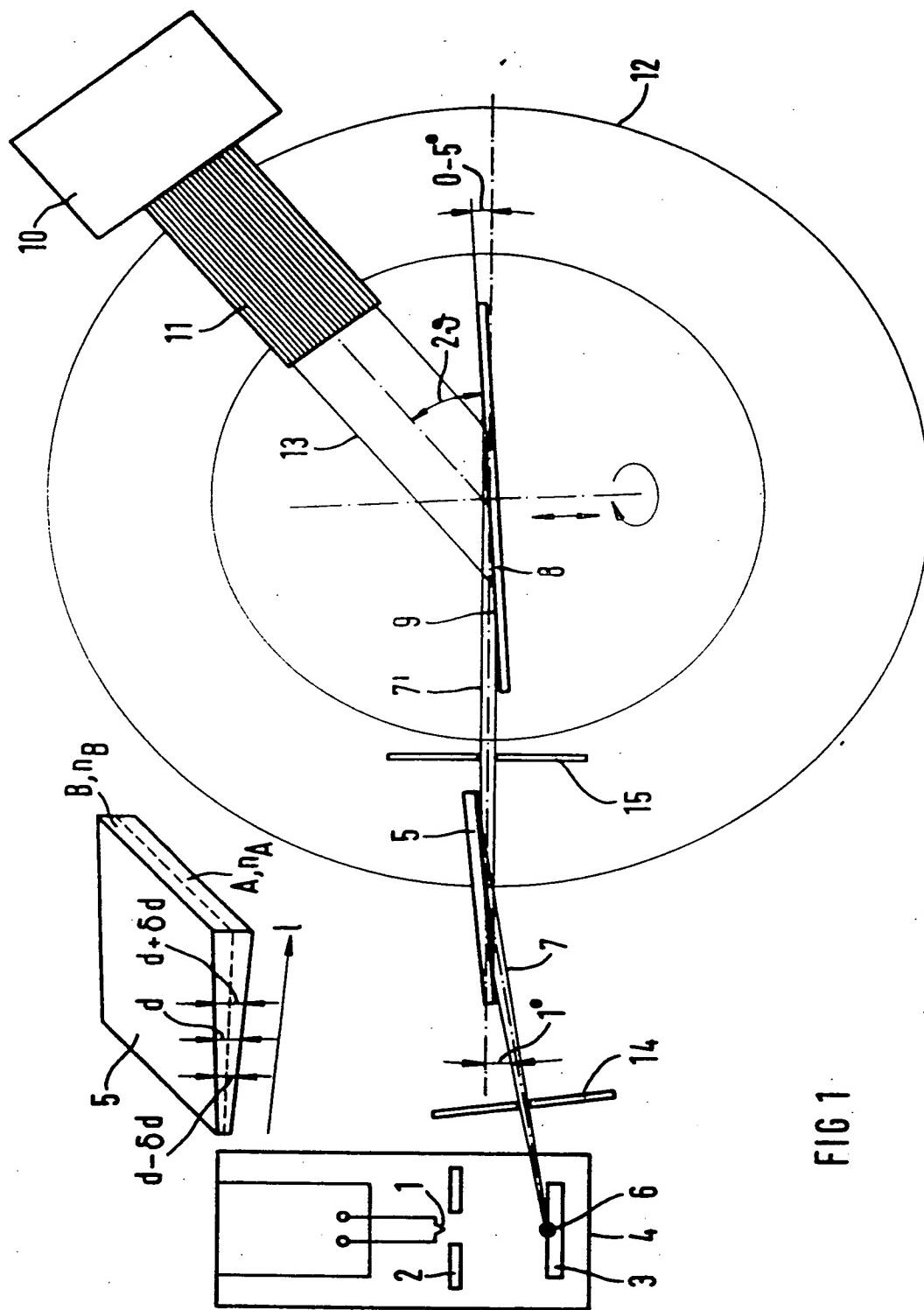
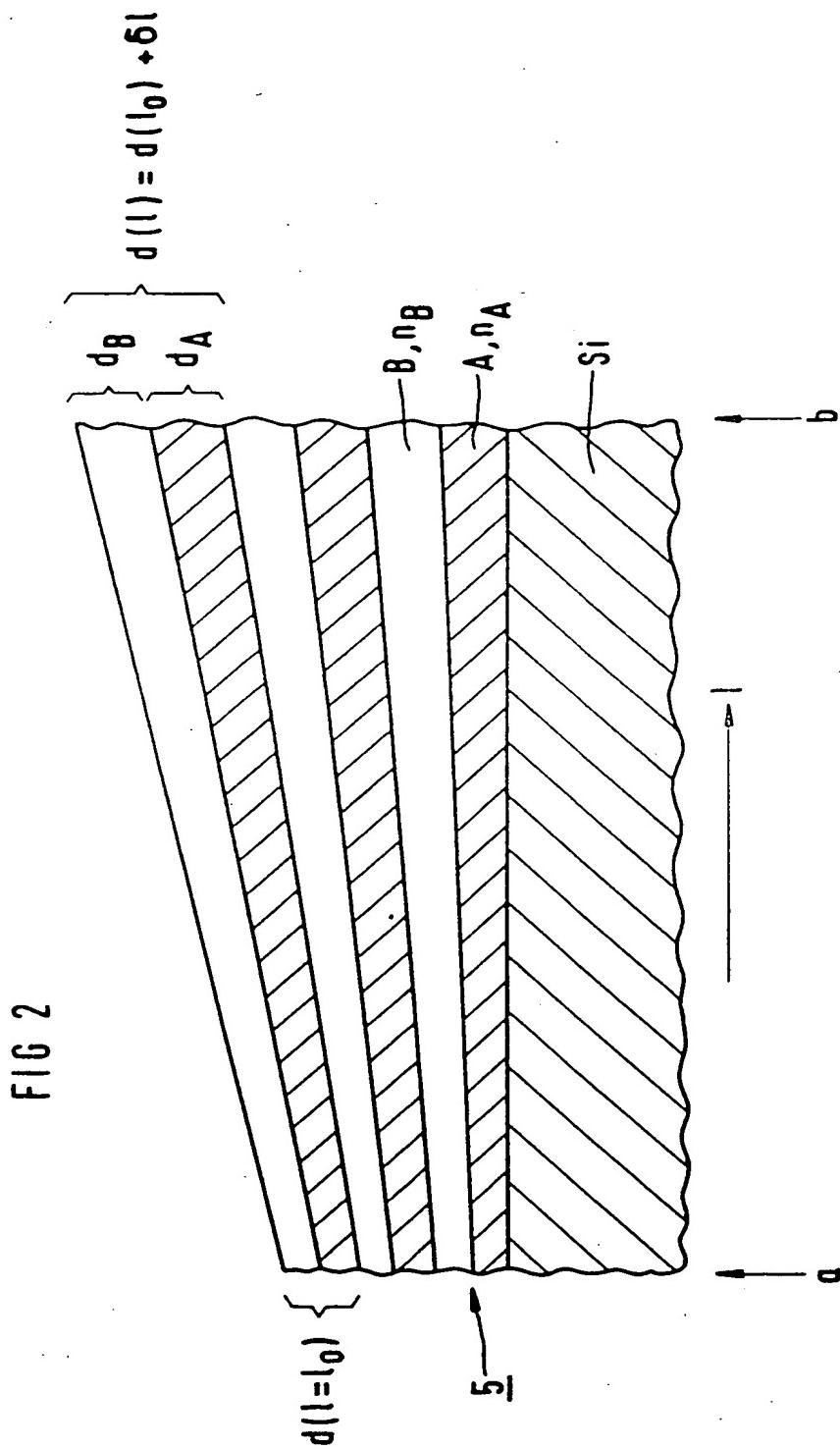


FIG 1



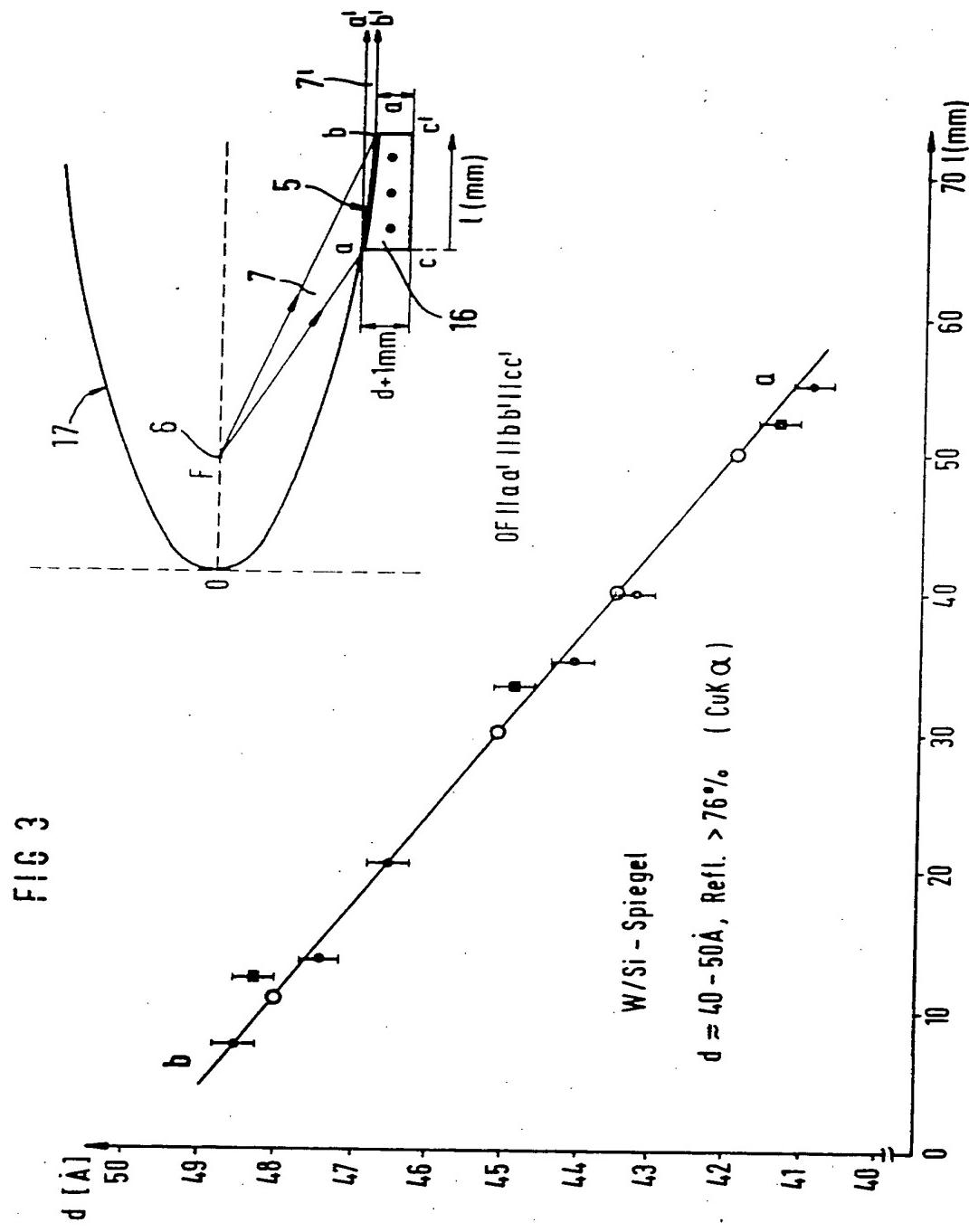


FIG 4

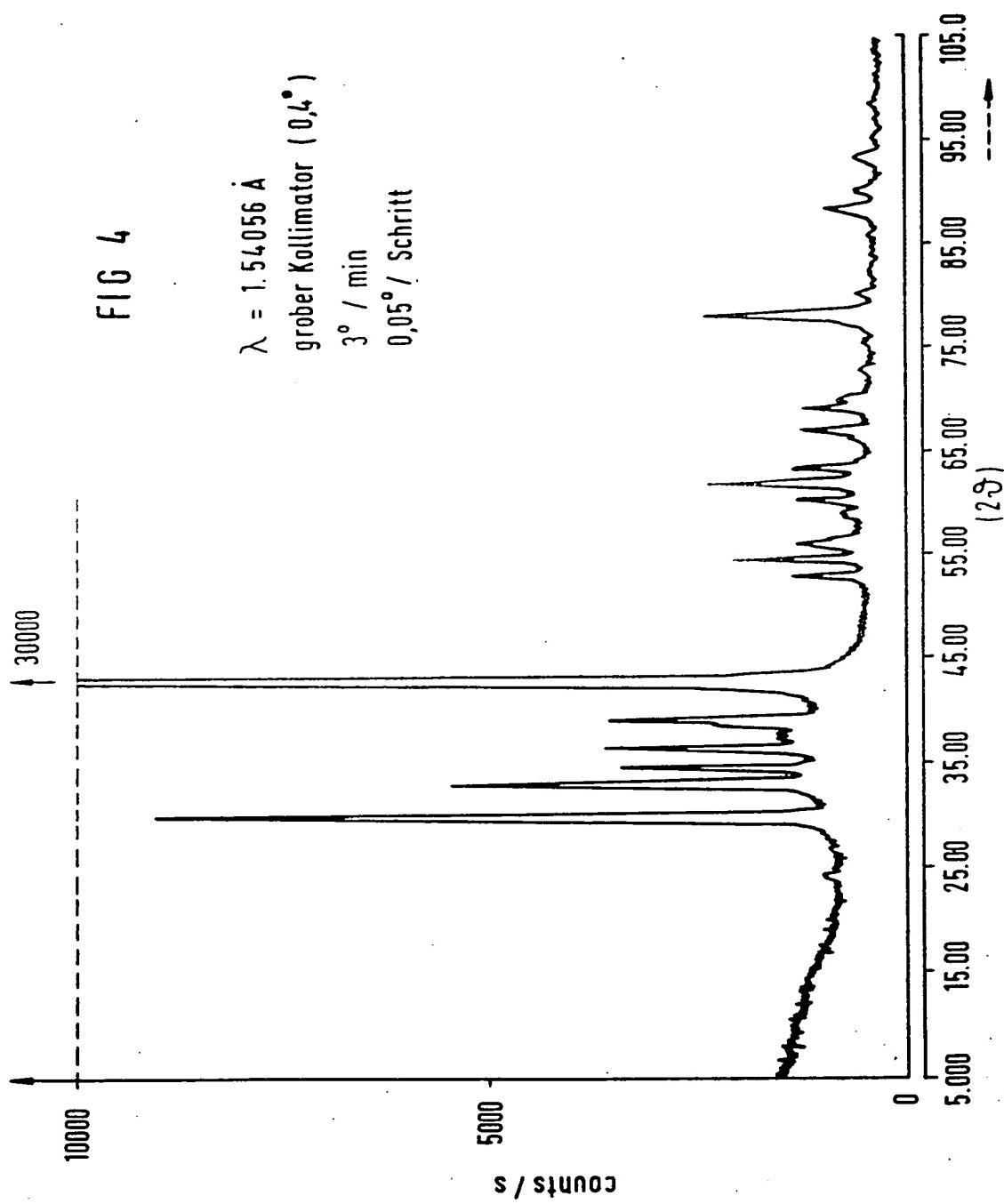


FIG 5

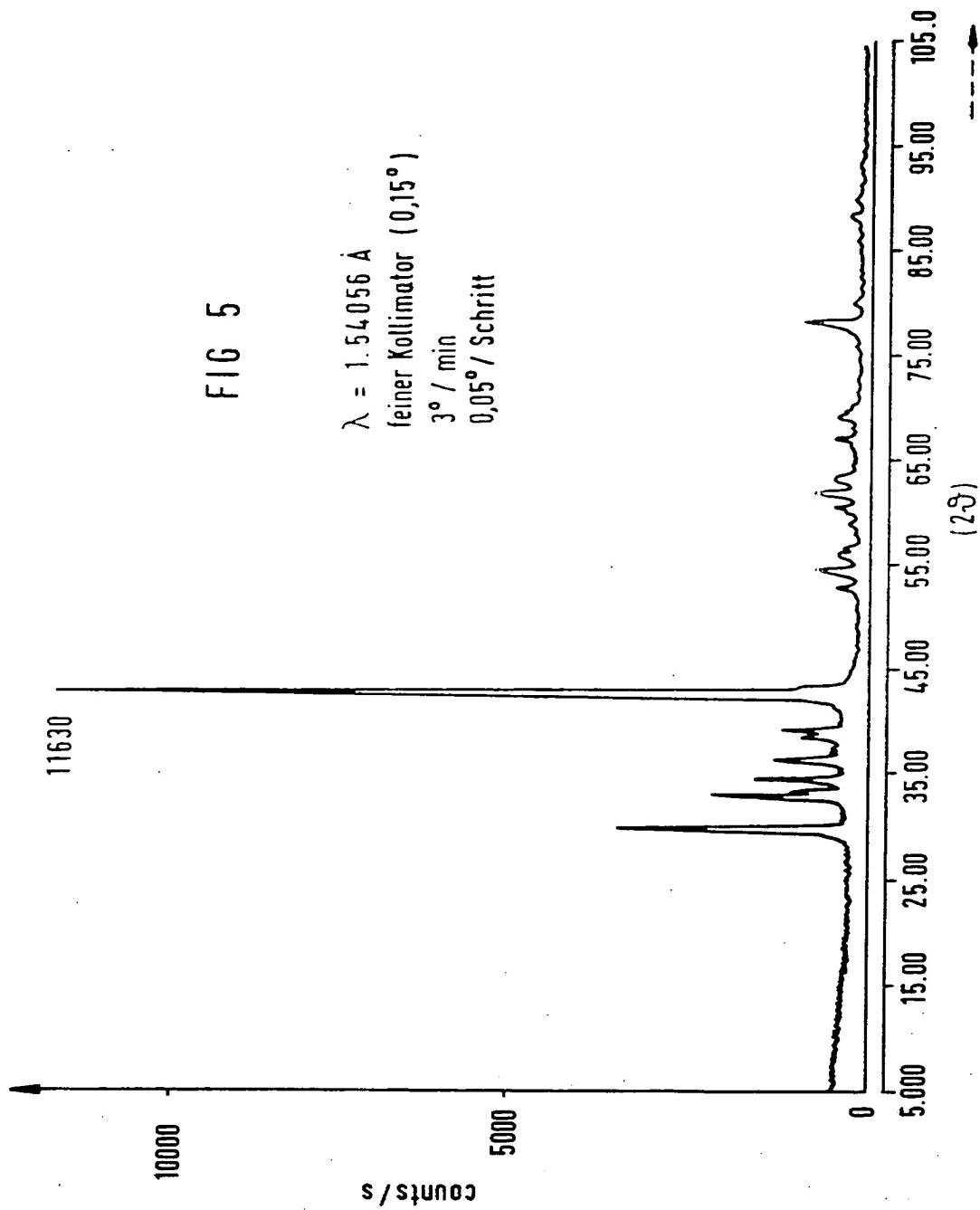
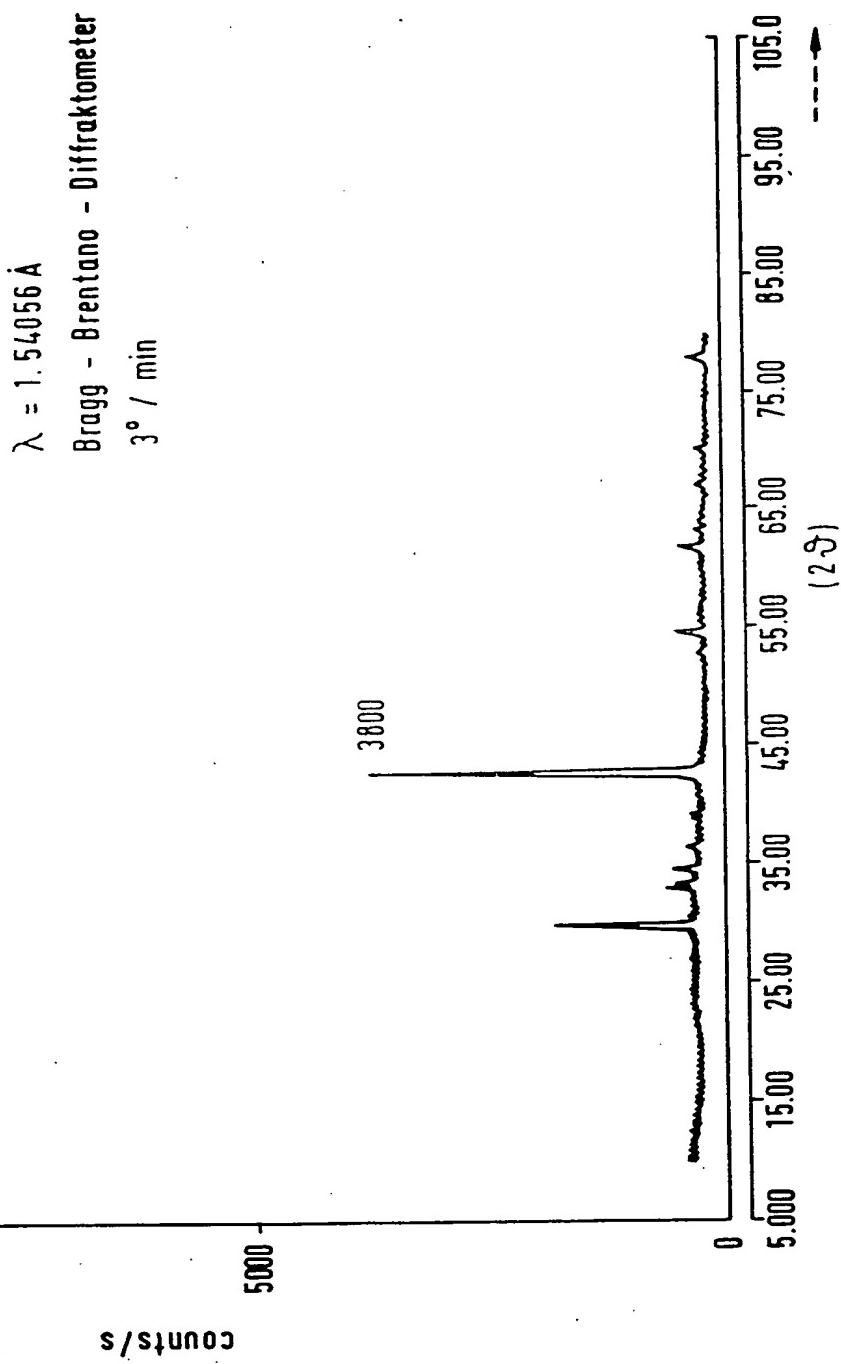


FIG 6



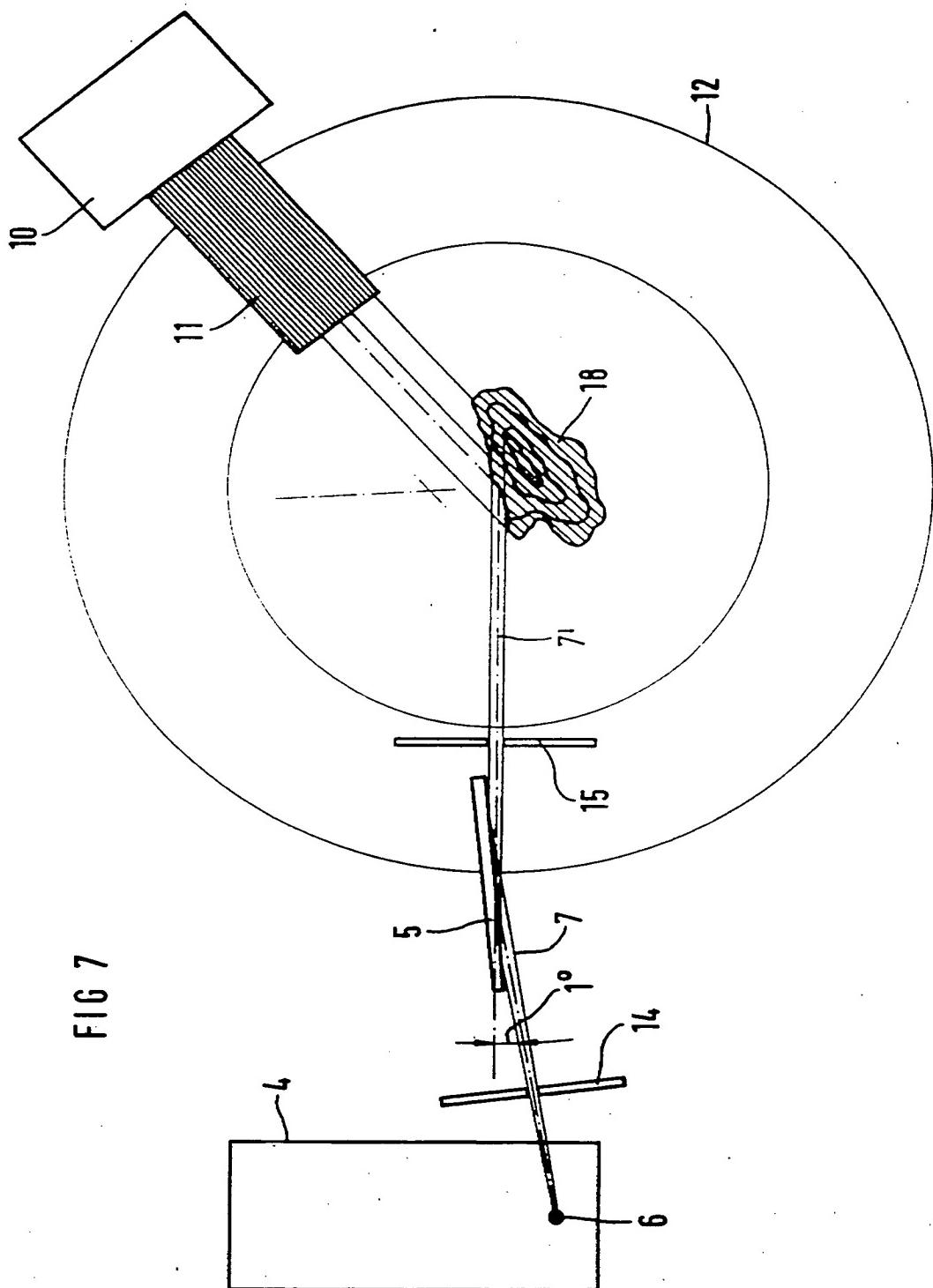


FIG 8

